

# TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS

Expéditeur: le BUREAU INTERNATIONAL

**PCT**

## NOTIFICATION D'ELECTION

(règle 61.2 du PCT)

Destinataire:

Commissioner  
US Department of Commerce  
United States Patent and Trademark  
Office, PCT  
2011 South Clark Place Room  
CP2/5C24  
Arlington, VA 22202  
ETATS-UNIS D'AMERIQUE  
en sa qualité d'office élu

<b>Date d'expédition</b> (jour/mois/année) 13 août 2001 (13.08.01)	
<b>Demande internationale no</b> PCT/FR00/02841	<b>Référence du dossier du déposant ou du mandataire</b> B13403.3DMT
<b>Date du dépôt international</b> (jour/mois/année) 12 octobre 2000 (12.10.00)	<b>Date de priorité</b> (jour/mois/année) 13 octobre 1999 (13.10.99)
<b>Déposant</b> DEUTSCH, Sylvain etc	

1. L'office désigné est avisé de son élection qui a été faite:

☒ dans la demande d'examen préliminaire international présentée à l'administration chargée de l'examen préliminaire international le:

17 avril 2001 (17.04.01)

☐ dans une déclaration visant une élection ultérieure déposée auprès du Bureau international le:

2. L'élection ☒ a été faite

☐ n'a pas été faite

avant l'expiration d'un délai de 19 mois à compter de la date de priorité ou, lorsque la règle 32 s'applique, dans le délai visé à la règle 32.2b).

<b>Bureau international de l'OMPI</b> 34, chemin des Colombettes 1211 Genève 20, Suisse no de télécopieur: (41-22) 740.14.35	<b>Fonctionnaire autorisé</b> S. Mafla (Fax 338.87.40) no de téléphone: (41-22) 338.83.38
---	---



## TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS

PCT

NOTIFICATION RELATIVE  
A LA PRESENTATION OU A LA TRANSMISSION  
DU DOCUMENT DE PRIORITE

(instruction administrative 411 du PCT)

Expéditeur : le BUREAU INTERNATIONAL

Destinataire:

DES TERMES, Monique  
c/o Brevatome  
3, rue du Docteur Lancereaux  
F-75008 Paris  
FRANCE

Date d'expédition (jour/mois/année) 14 novembre 2000 (14.11.00)	
Référence du dossier du déposant ou du mandataire B13403.3DMT	<b>NOTIFICATION IMPORTANTE</b>
Demande internationale no PCT/FR00/02841	Date du dépôt international (jour/mois/année) 12 octobre 2000 (12.10.00)
Date de publication internationale (jour/mois/année) Pas encore publiée	Date de priorité (jour/mois/année) 13 octobre 1999 (13.10.99)
Déposant COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE etc	

1. La date de réception (sauf lorsque les lettres "NR" figurent dans la colonne de droite) par le Bureau international du ou des documents de priorité correspondant à la ou aux demandes énumérées ci-après est notifiée au déposant. Sauf indication contraire consistant en un astérisque figurant à côté d'une date de réception, ou les lettres "NR", dans la colonne de droite, le document de priorité en question a été présenté ou transmis au Bureau international d'une manière conforme à la règle 17.1.a) ou b).
2. Ce formulaire met à jour et remplace toute notification relative à la présentation ou à la transmission du document de priorité qui a été envoyée précédemment.
3. Un **astérisque(\*)** figurant à côté d'une date de réception dans la colonne de droite signale un document de priorité présenté ou transmis au Bureau international mais de manière non conforme à la règle 17.1.a) ou b). Dans ce cas, **l'attention du déposant est appelée** sur la règle 17.1.c) qui stipule qu'aucun office désigné ne peut décider de ne pas tenir compte de la revendication de priorité avant d'avoir donné au déposant la possibilité de remettre le document de priorité dans un délai raisonnable en l'espèce.
4. Les **lettres "NR"** figurant dans la colonne de droite signalent un document de priorité que le Bureau international n'a pas reçu ou que le déposant n'a pas demandé à l'office récepteur de préparer et de transmettre au Bureau international, conformément à la règle 17.1.a) ou b), respectivement. Dans ce cas, **l'attention du déposant est appelée** sur la règle 17.1.c) qui stipule qu'aucun office désigné ne peut décider de ne pas tenir compte de la revendication de priorité avant d'avoir donné au déposant la possibilité de remettre le document de priorité dans un délai raisonnable en l'espèce.

<u>Date de priorité</u>	<u>Demande de priorité n°</u>	<u>Pays, office régional ou office récepteur selon le PCT</u>	<u>Date de réception du document de priorité</u>
13 octo 1999 (13.10.99)	99/12766	FR	03 nove 2000 (03.11.00)

Bureau international de l'OMPI 34, chemin des Colombettes 1211 Genève 20, Suisse  no de télécopieur (41-22) 740.14.35	Fonctionnaire autorisé:  Ellen Moyse  no de téléphone (41-22) 338.83.38
---	---



## TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS

PCT

AVIS INFORMANT LE DEPOSANT DE LA  
COMMUNICATION DE LA DEMANDE  
INTERNATIONALE AUX OFFICES DESIGNES

(règle 47.1.c), première phrase, du PCT)

Expéditeur: le BUREAU INTERNATIONAL

Destinataire:

DES TERMES, Monique  
c/o Brevatome  
3, rue du Docteur Lancereaux  
F-75008 Paris  
FRANCE

Date d'expédition (jour/mois/année) 19 avril 2001 (19.04.01)		
Référence du dossier du déposant ou du mandataire B13403.3DMT		AVIS IMPORTANT
Demande internationale no PCT/FR00/02841	Date du dépôt international (jour/mois/année) 12 octobre 2000 (12.10.00)	
		Date de priorité (jour/mois/année) 13 octobre 1999 (13.10.99)
Déposant COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE etc		

1. Il est notifié par la présente qu'à la date indiquée ci-dessus comme date d'expédition de cet avis, le Bureau international a communiqué, comme le prévoit l'article 20, la demande internationale aux offices désignés suivants:  
US

Conformément à la règle 47.1.c), troisième phrase, ces offices acceptent le présent avis comme preuve déterminante du fait que la communication de la demande internationale a bien eu lieu à la date d'expédition indiquée plus haut, et le déposant n'est pas tenu de remettre de copie de la demande internationale à l'office ou aux offices désignés.

2. Les offices désignés suivants ont renoncé à l'exigence selon laquelle cette communication doit être effectuée à cette date:  
CA,EP,JP

La communication sera effectuée seulement sur demande de ces offices. De plus, le déposant n'est pas tenu de remettre de copie de la demande internationale aux offices en question (règle 49.1)a-bis)).

3. Le présent avis est accompagné d'une copie de la demande internationale publiée par le Bureau international le 19 avril 2001 (19.04.01) sous le numéro WO 01/27934

**RAPPEL CONCERNANT LE CHAPITRE II (article 31.2)a) et règle 54.2)**

Si le déposant souhaite reporter l'ouverture de la phase nationale jusqu'à 30 mois (ou plus pour ce qui concerne certains offices) à compter de la date de priorité, la demande d'examen préliminaire international doit être présentée à l'administration compétente chargée de l'examen préliminaire international avant l'expiration d'un délai de 19 mois à compter de la date de priorité.

Il appartient exclusivement au déposant de veiller au respect du délai de 19 mois.

Il est à noter que seul un déposant qui est ressortissant d'un Etat contractant du PCT lié par le chapitre II ou qui y a son domicile peut présenter une demande d'examen préliminaire international.

**RAPPEL CONCERNANT L'OUVERTURE DE LA PHASE NATIONALE (article 22 ou 39.1))**

Si le déposant souhaite que la demande internationale procède en phase nationale, il doit, dans le délai de 20 mois ou de 30 mois, ou plus pour ce qui concerne certains offices, accomplir les actes mentionnés dans ces dispositions auprès de chaque office désigné ou élu.

Pour d'autres informations importantes concernant les délais et les actes à accomplir pour l'ouverture de la phase nationale, voir l'annexe du formulaire PCT/IB/301 (Notification de la réception de l'exemplaire original) et le volume II du Guide du déposant du PCT.

Bureau international de l'OMPI 34, chemin des Colombettes 1211 Genève 20, Suisse	Fonctionnaire autorisé J. Zahra
no de télécopieur (41-22) 740.14.35	no de téléphone (41-22) 338.83.38



## Suite du formulaire PCT/IB/308

AVIS INFORMANT LE DEPOSANT DE LA COMMUNICATION DE  
LA DEMANDE INTERNATIONALE AUX OFFICES DESIGNES

<b>Date d'expédition (jour/mois/année)</b> 19 avril 2001 (19.04.01)	<b>AVIS IMPORTANT</b>
<b>Référence du dossier du déposant ou du mandataire</b> B13403.3DMT	<b>Demande internationale no</b> PCT/FR00/02841
<p>Il est notifié au déposant que, au moment de l'établissement du présent avis, le délai fixé à la règle 46.1 pour le dépôt de modifications selon l'article 19 n'était pas encore expiré et que le Bureau international n'avait pas reçu de modifications ni de déclaration l'informant que le déposant ne souhaitait pas présenter de modifications.</p>	





# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. Application No.  
PCT/FR 00/02841

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 G21F9/30 C04B35/58 C04B35/563 C04B35/01

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 G21F C04B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, INIS

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 058 618 A (ARMINES) 25 August 1982 (1982-08-25) the whole document	8,14
A	FR 2 503 695 A (COMMISSARIAT ENERGIE ATOMIQUE) 15 October 1982 (1982-10-15) the whole document	8,14

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- \*Z\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

14 February 2001

Date of mailing of the international search report

21/02/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Brothier, J-A

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members


International Application No

PCT/FR 00/02841

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0058618	A	25-08-1982	FR 2499967 A	20-08-1982
FR 2503695	A	15-10-1982	NONE	

## RAPPORT D'EXAMEN PRELIMINAIRE INTERNATIONAL

(article 36 et règle 70 du PCT)

Référence du dossier du déposant ou du mandataire B13403.3 MDT	<b>POUR SUITE A DONNER</b> voir la notification de transmission du rapport d'examen préliminaire international (formulaire PCT/IPEA/416)	
Demande internationale n° PCT/FR00/02841	Date du dépôt international (jour/mois/année) 12/10/2000	Date de priorité (jour/mois/année) 13/10/1999
Classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois classification nationale et CIB G21F9/30		
Déposant COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE		
<p>1. Le présent rapport d'examen préliminaire international, établi par l'administration chargée de l'examen préliminaire international, est transmis au déposant conformément à l'article 36.</p> <p>2. Ce RAPPORT comprend 4 feuilles, y compris la présente feuille de couverture.</p> <p><input type="checkbox"/> Il est accompagné d'ANNEXES, c'est-à-dire de feuilles de la description, des revendications ou des dessins qui ont été modifiées et qui servent de base au présent rapport ou de feuilles contenant des rectifications faites auprès de l'administration chargée de l'examen préliminaire international (voir la règle 70.16 et l'instruction 607 des Instructions administratives du PCT).</p> <p>Ces annexes comprennent feuilles.</p>		
<p>3. Le présent rapport contient des indications relatives aux points suivants:</p> <ul style="list-style-type: none"><li>I <input checked="" type="checkbox"/> Base du rapport</li><li>II <input type="checkbox"/> Priorité</li><li>III <input type="checkbox"/> Absence de formulation d'opinion quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle</li><li>IV <input type="checkbox"/> Absence d'unité de l'invention</li><li>V <input checked="" type="checkbox"/> Déclaration motivée selon l'article 35(2) quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle; citations et explications à l'appui de cette déclaration</li><li>VI <input type="checkbox"/> Certains documents cités</li><li>VII <input type="checkbox"/> Irrégularités dans la demande internationale</li><li>VIII <input type="checkbox"/> Observations relatives à la demande internationale</li></ul>		
Date de présentation de la demande d'examen préliminaire internationale 17/04/2001	Date d'achèvement du présent rapport 17.09.2001	
Nom et adresse postale de l'administration chargée de l'examen préliminaire international:  Office européen des brevets D-80298 Munich Tél. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465	Fonctionnaire autorisé  Gianni, G  N° de téléphone +49 89 2399 2660	





**I. Base du rapport**

1. En ce qui concerne les **éléments** de la demande internationale (*les feuilles de remplacement qui ont été remises à l'office récepteur en réponse à une invitation faite conformément à l'article 14 sont considérées dans le présent rapport comme "initialement déposées" et ne sont pas jointes en annexe au rapport puisqu'elles ne contiennent pas de modifications (règles 70.16 et 70.17)*):

**Description, pages:**

1-9                      version initiale

**Revendications, N°:**

1-15                    version initiale

2. En ce qui concerne la **langue**, tous les éléments indiqués ci-dessus étaient à la disposition de l'administration ou lui ont été remis dans la langue dans laquelle la demande internationale a été déposée, sauf indication contraire donnée sous ce point.

Ces éléments étaient à la disposition de l'administration ou lui ont été remis dans la langue suivante: , qui est :

- ☐ la langue d'une traduction remise aux fins de la recherche internationale (selon la règle 23.1(b)).
  - ☐ la langue de publication de la demande internationale (selon la règle 48.3(b)).
  - ☐ la langue de la traduction remise aux fins de l'examen préliminaire internationale (selon la règle 55.2 ou 55.3).
3. En ce qui concerne les **séquences de nucléotides ou d'acide aminés** divulguées dans la demande internationale (le cas échéant), l'examen préliminaire internationale a été effectué sur la base du listage des séquences :
- ☐ contenu dans la demande internationale, sous forme écrite.
  - ☐ déposé avec la demande internationale, sous forme déchiffrable par ordinateur.
  - ☐ remis ultérieurement à l'administration, sous forme écrite.
  - ☐ remis ultérieurement à l'administration, sous forme déchiffrable par ordinateur.
  - ☐ La déclaration, selon laquelle le listage des séquences par écrit et fourni ultérieurement ne va pas au-delà de la divulgation faite dans la demande telle que déposée, a été fournie.
  - ☐ La déclaration, selon laquelle les informations enregistrées sous déchiffrable par ordinateur sont identiques à celles du listage des séquences Présenté par écrit, a été fournie.

4. Les modifications ont entraîné l'annulation :

- ☐ de la description,      pages :
- ☐ des revendications,    n°s :
- ☐ des dessins,            feuilles :



**RAPPORT D'EXAMEN  
PRÉLIMINAIRE INTERNATIONAL**

Demande internationale n° PCT/FR00/02841

5. ☐ Le présent rapport a été formulé abstraction faite (de certaines) des modifications, qui ont été considérées comme allant au-delà de l'exposé de l'invention tel qu'il a été déposé, comme il est indiqué ci-après (règle 70.2(c)) :

*(Toute feuille de remplacement comportant des modifications de cette nature doit être indiquée au point 1 et annexée au présent rapport)*

6. Observations complémentaires, le cas échéant :

**V. Déclaration motivée selon l'article 35(2) quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle; citations et explications à l'appui de cette déclaration**

1. Déclaration

Nouveauté	Oui : Revendications 1-15
	Non : Revendications
Activité inventive	Oui : Revendications 1-15
	Non : Revendications
Possibilité d'application industrielle	Oui : Revendications 1-15
	Non : Revendications

2. Citations et explications  
**voir feuille séparée**





**Concernant le Point V**

**Domaine technique:** La demande concerne une matrice de confinement pour le stockage des déchets radioactifs ou l'incinération de tels éléments et un procédé idoine.

**Etat de la technique:** Le document D:WO95/02886 propose de conditionner ces déchets dans des matrices apatitiques. Le carbure de bore a été utilisé comme absorbant dans les barres de commande de réacteurs nucléaires et comme modérateur pour des cibles d'incinération.

**Inconvénients:** Le carbure de bore est sujet à une corrosion accélérée en milieux aqueux ce qui la rend impropre à une utilisation comme matrice de confinement dans le cas d'un stockage de longue durée en présence de l'eau.

**Objet:** L'utilisation de  $B_4C$  et d'autres composés de bore comme matrice de confinement.

**Solution:** Utiliser au moins un composé de bore cristallin de structure rhomboédrique incluant les éléments radioactifs à vie longue.

**Evaluation:** A l'intérieur de la maille rhomboédrique se trouve un groupement de 2 ou 3 atomes situés dans les espaces vides, c'est-à-dire au centre du rhomboèdre. Cette structure est avantageuse car les atomes situés dans les espaces vides peuvent être échangés pour y insérer des atomes d'éléments radioactifs tout en conservant les propriétés de stabilité sous rayonnement du carbure de bore  $B_4C$ .

Si le carbone est remplacé par d'autres éléments, on évite la formation d'une couche d'anhydride borique soluble en milieu aqueux en présence du rayonnement et donc de la corrosion.

Les documents cités dans le rapport de recherche, qu'ils soient considérés individuellement ou combinés entre eux, ne pouvaient suggérer le recours aux différents moyens indiqués dans les revendications 1,8 et 14 pour la réalisation de l'idée d'ensemble.



Translation

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

3

Applicant's or agent's file reference B13403.3DMT	<b>FOR FURTHER ACTION</b> See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/FR00/02841	International filing date ( <i>day/month/year</i> ) 12 October 2000 (12.10.00)	Priority date ( <i>day/month/year</i> ) 13 October 1999 (13.10.99)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC G21F 9/30,		
Applicant COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE		

1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.
  2. This REPORT consists of a total of 4 sheets, including this cover sheet.
- ☐ This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).

These annexes consist of a total of \_\_\_\_\_ sheets.

3. This report contains indications relating to the following items:

- I ☒ Basis of the report
- II ☐ Priority
- III ☐ Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
- IV ☐ Lack of unity of invention
- V ☒ Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement
- VI ☐ Certain documents cited
- VII ☐ Certain defects in the international application
- VIII ☐ Certain observations on the international application

Date of submission of the demand 17 April 2001 (17.04.01)	Date of completion of this report 17 September 2001 (17.09.2001)
Name and mailing address of the IPEA/EP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.



## INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/FR00/02841

## I. Basis of the report

1. This report has been drawn on the basis of (Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to the report since they do not contain amendments.):

- ☒ the international application as originally filed.
- ☒ the description. pages 1-9, as originally filed.  
pages \_\_\_\_\_, filed with the demand.  
pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_.  
pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_.
- ☒ the claims. Nos. 1-15, as originally filed,  
Nos. \_\_\_\_\_, as amended under Article 19,  
Nos. \_\_\_\_\_, filed with the demand,  
Nos. \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_.  
Nos. \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_.
- ☐ the drawings. sheets/fig \_\_\_\_\_, as originally filed,  
sheets/fig \_\_\_\_\_, filed with the demand,  
sheets/fig \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_.  
sheets/fig \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_.

2. The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages \_\_\_\_\_
- ☐ the claims, Nos. \_\_\_\_\_
- ☐ the drawings, sheets/fig \_\_\_\_\_

3. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).

4. Additional observations, if necessary:



**V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement****1. Statement**

Novelty (N)	Claims	1-15	YES
	Claims		NO
Inventive step (IS)	Claims	1-15	YES
	Claims		NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-15	YES
	Claims		NO

**2. Citations and explanations**

**Technical field:** The present application concerns a confinement matrix for the storage of radioactive waste or the incineration of same, and a corresponding method.

**Prior art:** Document WO95/02886 (D) proposes conditioning said waste in apatite matrixes. Boron carbide has been used as an absorber in nuclear reactor control rods and as a moderator for material to be incinerated.

**Drawbacks:** Boron carbide undergoes rapid corrosion in aqueous media. The use thereof as a confinement matrix is therefore unsuitable for long-term storage in the presence of water.

**Aim:** The use of B<sub>4</sub>C and other boron compounds as a confinement matrix.

**Solution:** Using one or more crystalline boron compounds having a rhombohedral structure and containing long-lived radioactive elements.

**Assessment:** In the empty spaces of the rhombohedral lattice, i.e. at the centre of the rhombohedron, there is a grouping of 2 to 3 atoms.





This structure is advantageous in that the atoms located in the empty spaces can be exchanged and atoms of radioactive elements inserted therein, without affecting the radiation-stability properties of boron carbide  $B_4C$ .

Replacing carbon with other elements avoids the formation of a water-soluble boric anhydride layer in the presence of radiation, and hence, avoids corrosion.

The documents cited in the search report, whether taken individually or in combination, do not suggest the use of the various means defined in Claims 1, 8 and 14 to achieve the general concept.



(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPÉRATION  
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété  
Intellectuelle  
Bureau international



(43) Date de la publication internationale  
19 avril 2001 (19.04.2001)

PCT

(10) Numéro de publication internationale  
**WO 01/27934 A1**

(51) Classification internationale des brevets<sup>7</sup>: G21F 9/30,  
C04B 35/58, 35/563, 35/01

F-91120 Palaiseau (FR). GOSSET, Dominique [FR/FR];  
21, rue Ferdinand Jamin, F-92340 Bourg la Reine (FR).  
SIMEONE, David [FR/FR]; Résidence du Bourg Neuf,  
25, rue de l'Eglise, F-92160 Antony (FR).

(21) Numéro de la demande internationale:  
PCT/FR00/02841

(22) Date de dépôt international:  
12 octobre 2000 (12.10.2000)

(74) Mandataire: DES TERMES, Monique; c/o Brevatome,  
3, rue du Docteur Lancereaux, F-75008 Paris (FR).

(25) Langue de dépôt: français

(81) États désignés (national): CA, JP, US.

(26) Langue de publication: français

(84) États désignés (régional): brevet européen (AT, BE, CH,  
CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT,  
SE).

(30) Données relatives à la priorité:  
99/12766 13 octobre 1999 (13.10.1999) FR

Publiée:

- Avec rapport de recherche internationale.
- Avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues.

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US): COM-  
MISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE [FR/FR];  
31-33, rue de la Fédération, F-75752 Paris 15ème (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement): DEUTSCH,  
Sylvain [FR/FR]; 3, rue Léon Brabant, F-60270 Gouvieux  
(FR). BRY, Philippe [FR/FR]; 12, sentier de la Godichale,

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrévia-  
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et  
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de  
la Gazette du PCT.

(54) Title: BORON-BASED CONTAINMENT MATRIX FOR THE STORAGE OR TRANSMUTATION OF LONG-LIFE RA-  
DIOACTIVE ELEMENTS

(54) Titre: MATRICE DE CONFINEMENT A BASE DE BORE POUR LE STOCKAGE OU LA TRANSMUTATION D'ELE-  
MENTS RADIOACTIFS A VIE LONGUE

(57) Abstract: The invention relates to a containment matrix for the storage or the incineration of at least one long-life radioactive  
element, comprising at least one crystalline boron compound with a rhombohedral structure in which the long-life radioactive ele-  
ment(s) are included. Said boron compound can be of type B<sub>3</sub>Si, B<sub>6</sub>O or B<sub>4</sub>C.

(57) Abrégé: L'invention concerne une matrice de confinement pour le stockage ou l'incinération d'au moins un élément radioactif  
à vie longue, comprenant au moins un composé de bore cristallin de structure rhomboédrique incluant le(s) élément(s) radioactif(s)  
à vie longue. Le composé de bore peut être du type B<sub>3</sub>Si, B<sub>6</sub>O ou B<sub>4</sub>C.

WO 01/27934 A1



MATRICE DE CONFINEMENT A BASE DE BORE POUR LE STOCKAGE OU LA TRANSMUTATION  
D'ELEMENTS RADIOACTIFS A VIE LONGUE

DESCRIPTION

Domaine technique

5                   La présente invention concerne une matrice  
de confinement pour le stockage de déchets radioactifs,  
constitué par des éléments radioactifs à vie longue  
tels que les produits de fission à vie longue et les  
actinides. Elle concerne également l'incinération de  
10 tels éléments, en particulier les actinides.

Dans les installations de retraitement de  
combustibles nucléaires usés, il reste en fin de  
traitement quelques éléments actinides à vie longue et  
des produits de fission à vie longue qui doivent être  
15 conditionnés en vue d'un stockage à long terme dans des  
matrices très résistantes.

Les matériaux utilisables comme matrice  
doivent présenter des caractéristiques de stabilité  
chimique, de stabilité aux rayonnements et de stabilité  
20 à la température très élevées pour isoler les éléments  
radioactifs de l'environnement et les maintenir dans  
cet état isolé pendant des durées très longues en  
raison de leur période radioactive.

Dans le cas des actinides, on peut aussi  
25 assurer le traitement de ces déchets radioactifs par  
transmutation dans des réacteurs nucléaires, cette  
opération étant dénommée ici « incinération ». Il

convient donc de les inclure dans des matrices susceptibles d'être soumises à l'irradiation.

### Etat de la technique antérieure

Actuellement, la matrice retenue pour le  
5 stockage à long terme de déchets radioactifs à vie longue est le verre, mais on recherche toujours de nouveaux matériaux présentant des caractéristiques encore meilleures pour ce conditionnement.

A la suite de recherches récentes, on a  
10 proposé de conditionner ces déchets dans des matrices apatitiques, comme il est décrit dans WO95/02886 [1]. Des recherches ont été poursuivies pour trouver d'autres matériaux susceptibles d'être utilisés comme matrice de confinement ou d'incinération des éléments  
15 radioactifs à vie longue tels que les produits de fission à vie longue comme Cs, Sr, Tc, ..., etc, et les actinides.

Parmi les matériaux envisageables, les matériaux à base de bore pourraient être intéressants  
20 car le bore est un élément absorbant ou modérateur de neutrons. Jusqu'à présent on a utilisé un seul borure tel que le carbure de bore comme absorbant dans les barres de commande de réacteurs nucléaires à neutrons rapides et de réacteurs à eau pressurisée, et comme  
25 modérateur pour des cibles d'incinération. On a ainsi pu constater que ce matériau présente une grande stabilité sous irradiation en raison de sa structure cristalline particulière. En revanche, il est sujet à une corrosion accélérée en milieu aqueux, ce qui le  
30 rend impropre à une utilisation comme matrice de

confinement dans le cas d'un stockage de longue durée dans des formations géologiques en raison de la présence possible d'eau.

### Exposé de l'invention

5                   La présente invention a précisément pour objet l'utilisation de  $B_4C$  et d'autres composés de bore comme matrice de confinement pour le stockage de longue durée ou l'incinération d'éléments radioactifs à vie longue.

10                   Selon l'invention, la matrice de confinement pour le stockage ou l'incinération d'au moins un élément radioactif à vie longue, comprend au moins un composé de bore cristallin de structure rhomboédrique incluant le(s) élément(s) radioactif(s) à  
15 vie longue.

                  Ainsi, le composé de bore utilisé présente une structure cristalline analogue à celle du carbure de bore. Celle-ci est caractérisée par une maille rhomboédrique qui se compose, d'une part, d'une  
20 armature constituée d'un réseau rigide de polyèdres de 12 atomes, appelés icosaèdres, qui confère une grande part des propriétés de ces composés et, d'autre part, d'un groupement de 2 ou 3 atomes situés dans les espaces vides, c'est-à-dire au centre du rhomboèdre.  
25 Cette structure est particulièrement intéressante car les atomes situés dans les espaces vides peuvent être échangés pour y insérer des atomes d'éléments radioactifs tout en conservant les propriétés de stabilité sous rayonnement du carbure de bore  $B_4C$ .

Selon un premier mode de réalisation de la matrice de confinement de l'invention, le(s) élément(s) radioactif(s) à vie longue sont insérés dans le réseau cristallin du composé de bore. Ils peuvent ainsi être  
5 inclus dans les espaces vides situés au centre des rhomboèdres.

Selon un second mode de réalisation de la matrice de l'invention, celle-ci est sous forme de matériau composite dans lequel le(s) élément(s)  
10 radioactif(s) à vie longue sont dispersés sous forme d'oxyde, forme précurseur standard, dans le composé de bore de structure rhomboédrique.

Dans ce cas, le composé de bore peut être par exemple  $B_4C$ ,  $B_3Si$  ou  $B_6O$ .

15 Dans ce second mode de réalisation, le composé de bore utilisé correspond à du carbure de bore dans lequel on a remplacé le carbone par d'autres éléments.

Ce remplacement permet d'obtenir la  
20 résistance à la corrosion souhaitée en présence d'un milieu aqueux. En effet, le carbure de bore présente cette corrosion accélérée en raison de la formation sur sa surface d'une couche d'anhydride borique soluble en milieu aqueux et en présence de rayonnement. En  
25 remplaçant le carbone par de l'oxygène ou du silicium, on évite la production de cet anhydride borique.

En effet, dans le cas de  $B_3Si$  il se forme un film de  $SiO_2$  passivant et, dans le cas de  $B_6O$ , il ne peut y avoir d'oxydation complémentaire en  $B_2O_3$ .

30 Ces matrices de l'invention présentent de plus une grande réfractarité car elles ont des points



de fusion très élevés, d'au moins 1800°C, une bonne stabilité sous irradiation, une bonne inertie en milieu aqueux et la possibilité d'incorporer dans cette structure un large spectre d'éléments.

5           On a aussi constaté que dans le cas du composé de bore  $B_3Si$ , ce dernier se dégrade moins sous irradiation par des ions hélium que le composé  $B_4C$ .

          Selon l'invention, on peut adapter la composition du composé de bore à l'utilisation  
10 souhaitée de la matrice de confinement. Ainsi, quand la matrice de confinement est destinée à l'incinération d'au moins un élément radioactif, il est intéressant d'utiliser un composé de bore, dans lequel le bore est enrichi en  $^{11}B$  pour profiter des propriétés de  
15 modérateur de neutrons de  $^{11}B$ .

          Les matrices de confinement de l'invention peuvent être préparées par des procédés faisant appel aux techniques de la métallurgie des poudres.

          Aussi, l'invention a également pour objet  
20 un procédé de préparation d'une matrice de confinement d'élément(s) radioactif(s) à vie longue comprenant au moins un composé de bore cristallin de structure rhomboédrique dans le réseau cristallin duquel sont insérés le(s) élément(s) radioactif(s) à vie longue,  
25 qui consiste à mélanger une poudre dudit (desdits) élément(s) radioactif(s) ou de composé(s) de ce(s) élément(s) à une poudre de bore ou d'un précurseur de bore, puis à faire réagir à chaud le mélange de poudres à une température de 800 à 1500°C, et à fritter les  
30 poudres obtenues.

Dans ce procédé, les opérations de réaction à chaud du mélange de poudres et de frittage des poudres obtenues peuvent être effectuées simultanément par frittage réactif du mélange de poudre à une  
5 température de 1000 à 1800°C sous une pression de 30 à 200 MPa.

Dans ce procédé, le mélange de poudres peut comprendre de plus un ou plusieurs additifs choisis parmi les métaux, les catalyseurs, les oxydes  
10 métalliques et tout adjuvant nécessaire pour former la matrice ou améliorer ses propriétés.

Les métaux peuvent être en particulier Mg, Ca, Zn. Ils servent soit de catalyseurs (par exemple magnésiothermie ou calciothermie), soit d'apport  
15 d'oxygène (par exemple ZnO).

Lorsque le mélange de poudre comprend un catalyseur celui-ci peut être utilisé pour favoriser la formation du composé de bore de structure rhomboédrique  
souhaité.

20 Les oxydes métalliques utilisés sont généralement ajoutés également pour favoriser la formation du composé de bore souhaité. A titre d'exemple d'oxydes, on peut citer l'oxyde de zinc et l'oxyde de magnésium.

25 Le précurseur de bore peut être choisi parmi les oxydes de bore tels que  $B_2O_3$ , l'anhydride borique  $H_3BO_3$ , les composés de bore et de silicium tels que  $B_3Si$ , les composés d'oxygène et de bore tels que  $B_6O$  et le carbure de bore  $B_4C$ .

30 Dans ce procédé, l'élément radioactif peut être sous forme de composé tel qu'un oxyde.

Avec ce procédé, on peut préparer un composé de bore du type  $B_3Si$  incluant dans son réseau cristallin au moins un élément radioactif, en utilisant comme mélange de poudres un mélange de poudres de bore, de silicium et d'au moins un élément radioactif. Dans ce cas, on peut réaliser simultanément la réaction à chaud et le frittage en effectuant un frittage réactif à une température de 1300 à 1400°C, sous une pression de 30 à 200 MPa.

Dans le cas où le composé de bore réalisé est du type  $B_6O$ , incorporant dans son réseau le ou les éléments radioactifs, on peut partir d'un mélange de poudres constitué de poudre de bore, d'un oxyde métallique tel que  $ZnO$ , et d'au moins un élément radioactif. Dans ce cas, on fait réagir tout d'abord les poudres à une température de 1000 à 1500°C sous flux de gaz inerte, puis on réalise le frittage à une température de 1200 à 1800°C sous une pression de 30 à 200 MPa.

Selon l'invention, on peut aussi préparer une matrice de confinement sous forme de matériau composite, comprenant un composé de bore cristallin de structure rhomboédrique dans lequel est dispersé l'élément radioactif à vie longue par un procédé comprenant :

- le mélange d'une poudre du composé de bore cristallin de structure rhomboédrique avec une poudre de l'élément radioactif ou d'un composé de cet élément choisi parmi les oxydes, et

- le frittage sous pression du mélange obtenu à une température de 1000 à 1800°C, sous une pression de 30 à 200 MPa.

Dans ce dernier cas, le composé de bore peut être avantageusement  $B_3Si$ ,  $B_6O$  ou  $B_4C$ .

Dans la matrice de confinement de l'invention, le ou les éléments radioactifs inclus peuvent représenter de 5 à 20% en masse du matériau.

D'autres caractéristiques et avantages de l'invention apparaîtront mieux à la lecture de l'exemple suivant, donné bien entendu à titre illustratif et non limitatif.

#### **Exposé détaillé d'un mode de réalisation**

L'exemple qui suit illustre la préparation d'une matrice de confinement sous forme de matériau composite à base de  $B_4C$ .

Dans cet exemple, on utilise  $CeO_2$  pour simuler  $PuO_2$  dans la perspective de matrices d'incinération.

On mélange 12 g de poudre de  $B_4C$  avec 1,2 g de poudre de  $CeO_2$ , les deux poudres ayant une granulométrie inférieure à 50  $\mu m$ . On soumet ensuite le mélange homogène de poudres à un frittage sous charge uniaxiale à une température de 1800°C sous une pression de 30 MPa.

On obtient ainsi un matériau composite dans lequel 8% en masse de cérium sont dispersés dans du  $B_4C$ .

Référence citée

5

[1] : WO95/02886.

## REVENDICATIONS

1. Matrice de confinement pour le stockage ou l'incinération d'au moins un élément radioactif à vie longue, comprenant au moins un composé de bore cristallin de structure rhomboédrique incluant le(s) élément(s) radioactif(s) à vie longue.
2. Matrice selon la revendication 1, dans laquelle le(s) élément(s) radioactif(s) à vie longue sont insérés dans le réseau cristallin du composé de bore.
3. Matrice selon la revendication 1, sous forme de matériau composite dans lequel le(s) élément(s) radioactif(s) à vie longue sont dispersés sous forme d'oxyde dans le composé de bore de structure rhomboédrique.
4. Matrice selon la revendication 3, dans laquelle le composé de bore est  $B_3Si$ .
5. Matrice selon la revendication 3, dans laquelle le composé de bore est  $B_6O$ .
6. Matrice selon la revendication 3, dans laquelle le composé de bore est  $B_4C$ .
7. Matrice de confinement selon l'une quelconque des revendications 1 à 6 pour l'incinération d'au moins un élément radioactif dans laquelle le bore du composé de bore est enrichi en  $^{11}B$ .
8. Procédé de préparation d'une matrice de confinement d'élément(s) radioactif(s) à vie longue comprenant au moins un composé de bore cristallin de structure rhomboédrique dans le réseau cristallin duquel sont insérés le(s) élément(s) radioactif(s) à

vie longue, qui consiste à mélanger une poudre dudit (desdits) élément(s) radioactif(s) ou de composé(s) de ce(s) élément(s) à une poudre de bore ou d'un précurseur de bore, puis à faire réagir à chaud le mélange de poudres à une température de 800 à 1500°C, et à fritter les poudres obtenues.

9. Procédé selon la revendication 8, dans lequel la réaction à chaud et le frittage du mélange de poudres sont effectués simultanément par frittage réactif à une température de 1000 à 1800°C sous une pression de 30 à 200 MPa.

10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 8 et 9, dans lequel le mélange de poudres comprend de plus un ou plusieurs additifs choisis parmi les métaux, les catalyseurs et les oxydes métalliques et les adjuvants nécessaires pour former la matrice ou améliorer ses propriétés.

11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 8 à 10, dans lequel le précurseur de bore est choisi parmi  $B_2O_3$ ,  $H_3BO_3$ ,  $B_3Si$ ,  $B_6O$  et  $B_4C$ .

12. Procédé selon la revendication 9, dans lequel les poudres du mélange sont des poudres de bore, de silicium et d'au moins un élément radioactif, et dans lequel on réalise le frittage réactif à une température de 1300 à 1400°C, sous une pression de 30 à 200 MPa.

13. Procédé selon la revendication 8, dans lequel les poudres du mélange sont des poudres de bore, d'un oxyde métallique et d'au moins un élément radioactif et dans lequel on fait réagir tout d'abord les poudres à une température de 1000 à 1500°C, sous

flux de gaz inerte, puis on réalise le frittage à une température de 1200 à 1800°C, sous une pression de 30 à 200 MPa.

14. Procédé de préparation d'une matrice de confinement sous forme de matériau composite comprenant un composé de bore cristallin de structure rhomboédrique dans lequel est dispersé l'élément radioactif à vie longue, qui comprend :

- le mélange d'une poudre du composé de bore cristallin de structure rhomboédrique avec une poudre de l'élément radioactif ou d'un composé de cet élément choisi parmi les oxydes, et

- le frittage sous pression du mélange obtenu à une température de 1000 à 1800°C, sous une pression de 30 à 200 MPa.

15. Procédé selon la revendication 14, dans lequel le composé de bore est  $B_4C$ ,  $B_6O$  ou  $B_3Si$ .



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int'l Application No  
PCT/FR 00/02841

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
IPC 7 G21F9/30 C04B35/58 C04B35/563 C04B35/01

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 7 G21F C04B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, INIS

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 058 618 A (ARMINES) 25 August 1982 (1982-08-25) the whole document	8, 14
A	FR 2 503 695 A (COMMISSARIAT ENERGIE ATOMIQUE) 15 October 1982 (1982-10-15) the whole document	8, 14

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*&\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

14 February 2001

Date of mailing of the international search report

21/02/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Brothier, J-A



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 00/02841

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0058618 A	25-08-1982	FR 2499967 A	20-08-1982
FR 2503695 A	15-10-1982	NONE	

